

*Kleinere Mittheilungen aus dem Laboratorium des Herrn
Professor Dr. Hlasiwetz.*

I. Über die Sulfophloretinsäure.

Von Dr. C. Nachbaur.

Die sogenannten gepaarten Schwefelsäuren haben in der neuern Zeit wieder mehrfach das Interesse der Chemiker in Anspruch genommen, und ihre Anzahl ist durch eine Reihe ausgezeichnete Arbeiten um ein Beträchtliches vermehrt worden.

Eine besondere Bedeutung musste aber die Untersuchung zweibasischer Säuren in dieser Richtung haben, bei denen möglicher Weise das Product der Einwirkung der Schwefelsäure dreibasisch sein konnte, ja eigentlich voraussichtlich sein sollte.

Mendius ¹⁾ hat indess vor Kurzem durch die Untersuchung der Verhältnisse der Sulfo-salicylsäure bewiesen, dass zweibasische Säuren hierin Ausnahmen unterworfen sein können (indem sie nur zweibasische Sulfosäuren geben), davon der Grund vorläufig noch nicht bestimmt anzugeben ist, und es wünschenswerth gemacht, mehr Beispiele für diese Eigenthümlichkeit zu sammeln.

Man hat jüngst in der Phloretinsäure eine der Salicylsäure homologe Säure kennen gelernt, die hiefür sehr geeignet zu sein schien. Ich habe eine mir von Prof. Hlasiwetz zu Gebote gestellte Partie derselben ganz in gleicher Weise behandelt, wie Mendius mit der Salicylsäure verfuhr, und dabei hauptsächlich die Darstellung neutraler Salze im Auge gehabt, die hier massgebender sein mussten, als die sauren.

Die Versuche, so lückenhaft sie auch wegen der etwas beschränkten Menge des kostspieligen Materials ausfallen mussten, genügen vielleicht doch zu zeigen, dass auch in diesem Stücke die

¹⁾ Annalen der Chemie, Bd. 103, S. 39.

Phloretinsäure der Salicylsäure am nächsten steht, denn es wiederholen sich in der Sulfophloretinsäure ganz die Verhältnisse der Sulfosalicylsäure.

Die zerriebene, wohlgetrocknete Säure wurde in einen geräumigen Kolben gebracht, und während derselbe kalt gehalten wurde, die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure hineingeleitet. Es traten nun ganz die Erscheinungen ein, die Mendius von der Salicylsäure angibt, die Säure verwandelte sich allmählich in eine geflossene Masse von teigig zäher Beschaffenheit und gelblicher Farbe. Als die ganze Masse gleichmässig verändert zu sein schien, wurde sie vorsichtig aus dem Kolben gebracht und mit kaltem Wasser behandelt. Der Rest unveränderter Phloretinsäure, der zurückblieb, wurde abfiltrirt und die Lösung mit kohlensaurem Baryt gesättigt.

Das Barytsalz krystallisirt beim Einengen der Flüssigkeit in ziemlich gut ausgebildeten harten, wie es schien, rhomboëdrischen Krystallen, die unlöslich waren in Alkohol und Äther.

Das Salz entlässt sein Krystallwasser völlig erst bei 160° C.

I. 0·2944 Gr. Substanz verloren beim Trocknen 0·0368 Gr. Wasser.

II. 0·3136 „ „ „ „ „ 0·0386 „ „

Dieser Gehalt entspricht 6 Äquiv. Wasser.

	Berechnet.	I.	II.
$C_{18} H_8 S_2 Ba_2 O_{12}$	380	—	—
6HO	54	12·44	12·30
	434		

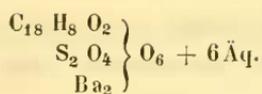
Das getrocknete Salz gab bei der Analyse:

0·1712 Gr. Substanz gaben 0·1607 Gr. CO_2 und 0·051 Gr. HO

0·2750 „ „ „ 0·1677 „ $BaO + SO_3$

	Berechnet.	Gefunden.
C_{18}	108	25·48
H_8	8	3·21
S_2	32	10·26
BaO_2	152	40·00
O_{10}	80	21·05
	380	100·00

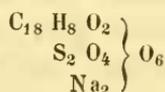
Man hat daher für das krystallisirte Salz die Formel:



Natronsalz. Es wurde erhalten durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Natron, und bildete nach dem Abdampfen der Flüssigkeit harte, schwach gelblich gefärbte Krystallkrusten. Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther und entlässt sein Wasser vollständig bei 200° C.

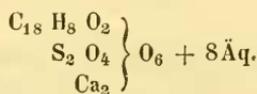
0·342 Gr. getrockneter Substanz gaben 0·1682 schwefelsaures Natron,
0·3026 „ „ „ „ 0·4143 Gr. CO₂ u. 0·0815 Gr. HO.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:



	Berechnet.		Gefunden.	
C ₁₈	— 108 —	37·24	— 37·34	
H ₈	— 8 —	2·76	— 2·99	
S ₂	— 32 —	11·04	— .	
NaO ₂	— 62 —	21·38	— 21·30	
O ₁₀	— 80 —	27·58	— .	
	290	100·00		

Kalksalz. Durch Sättigen der Lösung der freien Säure mit reinem kohlensaurem Kalk erhalten. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit entstand eine krystallinische Masse dieses Salzes, welche nach der Formel



zusammengesetzt gefunden wurde.

I. 0·299 Gr. lufttrockner Subst. verlor b. Trocknen bei 170° C. 0·0613 Gr. W.
II. 0·3767 „ „ „ „ „ „ „ „ 0·0787 „ „

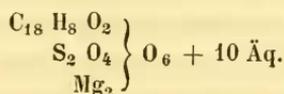
	Berechnet.			
C ₁₈ H ₈ S ₂ Ca ₂ O ₁₂	— 284 —	— . —	— . —	— . —
8 H O	— 72 —	— 20·69 —	— 20·50 —	— 20·91 —
	356			

III. 0·3118 Gr. getrocknete Substanz gaben 0·437 Gr. CO₂ u. 0·0845 Gr. HO.
IV. 0·2501 „ „ „ „ 0·1209 „ Ca O SO₃
V. 0·307 „ „ „ „ 0·1452 „ „ „

	Berechnet.		Gefunden.	
C ₁₈	108	38·02	38·22	
H ₈	8	2·81	3·00	
S ₂	32	11·29	.	
CaO ₂	56	19·71	19·90	19·79
O ₁₀	80	28·17	.	
	284	100·00		

Magnesiumsalz. Dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlenaurer Magnesia, bildete es beim Verdunsten der Lösung an der Luft eine gummiartige Masse, die nach und nach hart und zerreiblich wurde.

Die Analyse gab Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

- I. 0·5259 Gr. Substanz verloren bis 200° 0·1323 Gr. Wasser.
 II. 0·5248 „ „ „ „ „ 0·1295 „ „
 III. 0·2441 „ „ gaben 0·0807 Gr. schwefelsaure Magnesia.

	Berechnet.		I.	II.	III.
C ₁₈ H ₈ S ₂ O ₁₀	228	„	.	.	.
10HO	90	25·14	25·15	24·68	.
2MgO	40	11·17	.	.	11·02
	358				

- IV. 0·3744 Gr. Substanz (getrocknet) gaben 0·557 Gr. CO₂ u. 0·114 Gr. HO.
 V. 0·3966 „ „ „ „ 0·1795 „ MgO. S O₃.

	Berechnet.		Gefunden.	
C ₁₈	108	40·29	40·56	
H ₈	8	2·98	3·38	
S ₂	32	11·96	.	
Mg O ₂	40	14·92	15·08	
O ₁₀	80	29·85	.	
	268	100·00		

Die reine Sulfophloretinsäure aus dem Barytsalz mit Schwefelsäure abgeschieden, der Überschuss der Schwefelsäure mit kohlenaurer Bleioxyd, die Spuren von Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff entfernt, dann im Wasserbade eingedampft, stellte einen schwach gefärbten sehr sauren Syrup dar, sehr löslich in Wasser und Alkohol, von geringer Neigung zur Krystallisation.